

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-019508

(43)Date of publication of application : 28.01.1987

(51)Int.Cl. A61K 6/00
A61K 6/06

(21)Application number : 60-157044 (71)Applicant : SANKIN KOGYO KK

(22)Date of filing : 18.07.1985 (72)Inventor : SAWANO SEIICHIRO

(54) ROOT CANAL FILLING MATERIAL FOR DENTAL USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled filling material free from irritation to living body and curable within a relatively short time to a hardened material having moderate hardness, and composed of a powdery agent containing α -type tricalcium phosphate, hydroxyapatite, an X-ray contrasting material, an antibacterial material or a drug-active material, and a liquid polyacrylic acid.

CONSTITUTION: The objective filling material is composed of (A) a powdery agent containing (i) 10W90% α -type tricalcium phosphate (α -TCP), (ii) 9W70% hydroxyapatite (HAP) and (iii) 1W30% (in total) X-ray contrasting material and an antibacterial material or a drug-active material and (B) a liquid polyacrylic acid reactive with said powdery agent and forming a coagulated and hardened material in the oral cavity. α -TCP is a bio-compatible inorganic material having chemical activity and convertible to HAP in the presence of water, and an excellent material for filling in root canal can be produced by compounding the compound with HAP at a proper ratio. The filling material can be hardened in the oral cavity in a relatively short but sufficiently long time to allow the operation, while maintaining the affinity to living body.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-19508

⑬ Int.Cl. 4

A 61 K 6/00
6/06

識別記号

府内整理番号

7166-4C
7166-4C

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 歯科用根管充填材

⑯ 特 願 昭60-157044

⑰ 出 願 昭60(1985)7月18日

⑱ 発明者 沢野 征一郎 猿山市大字上庄瀬字東久保591番2 三金工業株式会社東京工場内

⑲ 出願人 三金工業株式会社 大阪市南区南船場3-3-10
委代理人 弁理士 田辺 敏

明細書

1. 発明の名称

歯科用根管充填材

2. 特許請求の範囲

α -TCP (α -Ca₃(PO₄)₂; アルファ型リン酸三カルシウム)、ハイドロキシアバタイト、X線遮蔽材および少なくとも抗菌材あるいは薬効材の一方を含む粘剤と、口腔内環境でこの粘剤と反応し、凝結硬化物となし得るポリアクリル酸系液剤と、からなる歯科用根管充填材。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、歯科用根管充填材に関する。

技術的背景

粉剤と液剤を用いるいわゆる粉液タイプの歯科用組成物は、各種材として多くの分野に用いられており、歯科修復材料、歯科補綴

材料、根管充填材料、歯科用各種セメント (合着、充填、被覆、ライニング、填縫等用) 等はその代表例である。

発明が解決しようとする問題点

これらの材品は、無機物ないし合成樹脂系のものを主体 (および主成分) としているが、将来から問題とされている点は生体に対する安全性である。換言すれば、従来の歯科用組成物は、生体への刺激性を何らかの形で有しており、しかも生体と異質の材料であるため、親和性に乏しいといえる。

このため、従来の歯科用組成物を、根管充填材料として用いると生体への刺激性があり、その使用が困難であるため、刺激性がなくしかも適当な操作余裕時間をおいて比較的短時間に強固に硬化できる歯科用根管充填材の出現が望まれていた。

特開昭62-19508(2)

発明の目的

この発明は、生体への利益がなく生体に対する親和性を確保しながら、適当な操作余裕時間をおいて比較的短時間に適度な強度で硬化できる歯科用根管充填材を提供することを目的とする。

発明の要旨

上記目的を達成するためにこの発明は、 α -TCP (α -Ca₂(PO₄)₂:アルファ型リン酸三カルシウム)、ハイドロキシアバタイト、X線造影材および少なくとも抗菌材あるいは被筋材の一方を含む粉剤と、口腔内環境でこの粉剤と反応し、凝結硬化物となし得るポリアクリル酸系液剤と、からなる歯科用根管充填材を費消としている。

問題点を解決するための手段

α -TCP (α -Ca₂(PO₄)₂:アルファ型リン酸三カルシウム)、ハイドロキ

シアバタイト、X線造影材および少なくとも抗菌材あるいは被筋材の一方を含む粉剤に、口腔内環境でこの粉剤と反応して凝結硬化物となし得るポリアクリル酸系液剤を練和する。

この発明の最大の特長は、粉剤の成分に α -TCPを用いることにある。

公知のごとく歯質及び骨等の無機成分を構成する主成分は、HAP (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂:ハイドロキシアバタイト)であるが、近年これに類似する無機生体材料が注目されている。

この理由は生体内安定性に加えて歯組織との界面における新成骨の形成、結合に導く等生体組織との親和性を有するためといわれている。これらのものは、生体組織界面との活性の違いからA₂O₃等生物学的不活性 (bioinert) なものとHAP等生物学的活性 (bioactive) なものに分けられる。本発明にお

ける α -TCPは、本来、低結晶性HAP同様、生体内崩壊性 (biodegradable) を特徴とするHAP前駆物質であるが、化学的活性も差ねそなえており、水の存在下にてHAPへの転化も崩壊できる生体親和性無機材料である。

この α -TCPをポリアクリル酸系の液剤と練和することにより、口腔内にて短時間に強固な凝結硬化物とすることができます。ポリアクリル酸系共重合物は、歯科用セメント系組成物の被筋成分として広く一般に応用されていることは公知の事実である。

生体親和性無機材料としては、この発明における α -TCPの他に、前記HAP、及び β -TCP等もあるが、HAP、 β -TCPはともに化学的活性が低く口腔内環境での硬化は困難である。 α -TCPを成分として用いることの意味はここにあり、HAPとの適

正な配合相成とすることにより従来にない新規な根管充填材となし得るものである。

液剤としてポリアクリル酸系の水溶液を用いることにより、練和時に適度な粘性を与え、しかも適当な操作余裕時間を持たせながら比較的短時間に口腔内環境にて強固な硬化が可能である。

根管充填材は、抜歯後、あるいは感染根管の治療後にできる歯髓腔の物質欠損を適当な物質で補填するためのものである。根管治癒は根管充填が正しく行われて終了する。

その目的とするとところは、根管の空隙を完全に閉鎖し、根管と歯周組織、根管と口腔との間の感染経路その他のを遮断すること、さらに根尖部の創傷を保護し肉芽組織を形成させ骨性根管治癒にみちびくことなどにより、無菌化を人体に無害なものとして保存して、歯の機能を持続されることである。

特開昭62-19508(3)

従来根管充填材料は、Ca(OH)₂系のものがこの分野にもっぱら使用されているが、これらは治療歯効果を第1の目的としており、硬化しないものが多い。しかも従来の根管充填材料は、ガッタバーチャと併用して根管充填するがこの方式は煩雑である。

したがって、この発明の歯科用根管充填材料を使用すれば、一回の操作にて気密な構造が完了し、しかも根管内にて適当な操作余裕時間をおいて短時間で強固に凝結硬化する極めて有利な材料となる。もちろん、従来の固形材料併用法も可能である。

この発明の根管充填材は、表-1に示す粉剤と糊剤により作られる。

まず、糊剤について説明する。糊剤は α -TCP、HAP、X線造影材および少なくとも抗菌材あるいは薬効材の一方の各成分を含んでいる。

α -TCPは粉剤に10~90%含まれる。 α -TCPが10%より少ないと、生体に体する親和性が低下し、硬化時間が長くなってしまうばかりでなく凝結が完全に進行しない。一方、 α -TCPが90%より多いと、生体に対する親和性の面では有利であるが、物性面では硬化反応が早く進行するため過度な操作余裕時間が短にくくなるばかりでなく、凝結硬化物の強度が高くなりすぎる。

根管充填剤は、根管の空隙を満たせばよく、あまり硬化強度が高いと再処置の際に取り出せなくなる。

次に、HAPは、生体親和性向上を第一義的目的とし、 α -TCPとポリアクリル酸との反応を調整（おくらす）し、凝結硬化物の強度を調整（下げる）するために用いられる。HAPは α -TCPの含有割合に応じて粉剤に9~70%含まれる。HAPが9%より少

ないと、上記目的が達成できず、特に粉剤の強度が高くなりすぎ、生体親和性の向上が計れない。また、HAPが70%より多いと、生体親和性は向上するが凝結硬化物は糊剤と短時間で反応しにくくなる。

X線造影材、抗菌材あるいは薬効材としては、ヨードホルム、硫酸バリウム、タンタルパウダー、銀粉末、次亜鉛ビスマス、クロルヘキシジンの各種塗膜、フッ化カルシウム、モノフルオルリン酸ナトリウム等であるが、ヨードホルムが薬酒で、ヨードホルムはX線造影と抗菌の両機能を備えている。硫酸バリウムはX線造影材として用いることはできるが、硫酸バリウムのみを使用するときは、他の成分たとえばクロルヘキシジン塗膜塗を抗菌材として加える必要がある。薬効材としてはモノフルオルリン酸ナトリウムが使用できる。

X線造影材、抗菌材あるいは薬効材は、使用状況に応じて糊剤にその增量で1~30%含まれる。

X線造影材、抗菌材あるいは薬効材が1%より少ないとX線的不透性が不足となり、応用後の根管内充填状態のチェックが困難であり、一方治療歯の根管内を無菌状態で維持することができなくなる。露影ができず、根管感染を生じる。また、X線造影材、抗菌材あるいは薬効材が30%より多くてもその機能を果す以外の効果は得られず、しかも α -TCP、HAPの含有量が相対的に減少するので好ましくない。

次に、ポリアクリル酸系の液剤について表-1により説明する。

液剤は、ポリアクリル酸、精製水、有機溶もしくは無機酸およびその他の各成分を含む。ポリアクリル酸としては、アクリル酸とイ

特開昭62-19508(4)

タコン酸共重合体あるいはアクリル酸とマル酸共重合体あるいはアクリル酸とマレイン酸共重合体などが採用できる。

ポリアクリル酸は、液剤に10~40%含まれる。このポリアクリル酸が10%より少ないと粉剤との硬化反応が十分に進行せず、また40%より多いと液剤の粘性が過大し、練和泥が硬くなりすぎて、操作性が低下し充填充填の際使用し難い。

精製水が3.5%より少ないと、練和泥の粘度が高くなりすぎて使用し難く、 α -TCPのHAPへの転化も期待できない。精製水が8.0、5%より多いと逆に粘度が低くなりすぎて使用し難い。

有機酸もしくは無機酸は、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酢酸、酒石酸、等の主として一級基性ないし多級基性カルボン酸もしくはリン酸、塩酸、硝酸等の無機酸等であるが

液剤に1~1.5%含まれる。これらは、硬化時間、硬化のシャープさおよび硬化強度の調整を計るためにある。ここで、硬化のシャープさとは、粉剤と液剤との練和泥がある一定の操作余裕時間経過後の程度の立上がりスピードですみやかに硬化するかをいう。

有機酸もしくは無機酸が1%より多いと上記目的が達成できず、1.5%より多いと操作余裕時間が極度に短くなりすぎ、十分な練和泥が不可能となり、結果的に硬化物は完全な凝結体となりにくく脆性破壊を起こしやすくなる等の弊害面が生じてくる。

その他の成分は水溶性カルシウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリ

オキシエチレン共重合物、ポリエチレンゴリコール、水溶性シリコン等であり、液剤の0.5~1.0%含まれる。水溶性カルシウム塩はリン酸塩が望ましくたとえばリン酸二水素カルシウムは、硬化時間、硬化のシャープさおよび機械的強度を調整するためのものである。界面活性剤は練和泥の均一性を確保するためのものである。PH調節材はPHを調整する。堵塞性は粘性を調整する。

いずれにしても、粉剤の各成分の割合および液剤の各成分の割合は、目的に応じて適宜調整される。

実施例

次に、表-2は、根管充填器の実施例を示している。

実施例1は、粉液比1.0で硬化時間は4.5分であり、圧縮強さは7.5kgf/cm²である。実施例2は、粉液比1.0で硬化時間は

3.5分であり、圧縮強さは9.3kgf/cm²である。実施例3は、粉液比1.0で硬化時間は6.0分であり、圧縮強さは8.8kgf/cm²である。

実施例1、2、3は、その硬化時間が根管充填材の操作余裕時間として適当であり、適度の圧縮強さを得ている。

実際には根管充填材を使用する場合には、粉剤とポリアクリル酸系の液剤を所定の粉液比、たとえば1.0にて練和泥にし、適度の粘度をもたらせる。そして、練和泥をたとえば抜歯後の根管に充填すれば、所定の硬化時間経過後適度な圧縮強さの凝結硬化物となる。

この凝結硬化物は、 α -TCPおよびHAPを含んでいたので、生体に対して親和性があり生体を刺激することがない。

ところで、この発明ではポリアクリル酸系液剤を使用している。らし、ポリアクリル酸

特開昭62-19508(5)

系でなく、乳酸ポリマー系液漬を用いると、凝結硬化物の圧縮強さが低下し、かつ硬化時間がより長くなることが明らかになっており、乳酸ポリマー系液漬は使用に向かない。

登録の効果

以上述べたことから明らかなように、この発明によれば、根管充填材料として使用する際には、生体への刺激がなく生体に対する親和性を確保しながら、口腔環境内で適当な操作余裕時間をおいて比較的短時間に適度な強度で硬化できる。

代理人 弁護士 田辺 雄



表-1

成 分	割合(%)
$\alpha-TCP$ ($\alpha-Ca_2(Po_4)_3$ ・アルフア型リン酸三カルシウム) HAP ($Ca_{10}(Po_4)_6(OH)_2$ ・ハイドロキシアパタイト) X線吸収剤、崩壊あるいは溶解剤 【硫酸バナジウム (Ba_2SO_4)、ヨードカルム (CH_3I_3)】 ボリアクリル酸 (アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)(アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)(アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)	10~90
HAP X線吸収剤、崩壊あるいは溶解剤 ボニアクリル酸 (アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)(アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)	9~70
ヨードカルム (CH_3I_3) 硫酸バナジウム (Ba_2SO_4) ボニアクリル酸 (アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)	1~30
ヨードカルム (CH_3I_3) 硫酸バナジウム (Ba_2SO_4) ボニアクリル酸 (アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)	10~40
硫酸バナジウム (Ba_2SO_4) ボニアクリル酸 (アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)	35~88.5
ヨードカルム (CH_3I_3) 硫酸バナジウム (Ba_2SO_4) ボニアクリル酸 (アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)	1~15
ヨードカルム (CH_3I_3) 硫酸バナジウム (Ba_2SO_4) ボニアクリル酸 (アクリル酸ヒドロキシエチレン共重合体)	0.5~10

表-2

実験番号	粉 剂	液 漬	粉液比	硬化時間 [分]	圧縮強さ [kgf/cm ²]
1	$\alpha-TCP$ 25% HAP 45% ヨードカルム 30%	ボニアクリル酸 23% 精製水 72% グリコール酸 3.0% カチオン界面活性剤 0.4% 水酸化ナトリウム 1.6%	1.0	45	75
2	$\alpha-TCP$ 30% HAP 39% 硫酸バナジウム 14.9% モノフルオルリン酸 ナトリウム 0.4% 次亜鉛ビスマス 15.0% クロルヘキシジン塩酸塩 0.7%	ボニアクリル酸 25.0% 精製水 69.9% 正リン酸 2.7% カチオン界面活性剤 0.4% ボリオキシエチレン共重合物 2.0%	1.0	35	93
3	$\alpha-TCP$ 20% HAP 45% ヨードカルム 35%	ボニアクリル酸 25.0% 精製水 69.0% 硫酸バナジウム 2.4% ヒドロキシアパリルルロース 1.3% リン酸水素ナトリウム 2.3%	1.0	60	88